

НЕПРЕРЫВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Баскин З.Л.

Вятский государственный гуманитарный университет, г. Киров, Россия.

e-mail: baskin.k-ch@rambler.ru

Все окружающие нас антропогенные, техногенные и природные объекты делятся на статические и динамические. Статические объекты стабильны во времени и не изменяют свои параметры в течение цикла работы (службы). Это вещества, материалы, изделия, технологическое оборудование, здания, сооружения. Динамические объекты не стабильны во времени и изменяют свои параметры в течение цикла работы. Это технологические процессы в различных отраслях промышленности, сельского и коммунального хозяйства. Это биотические и абиотические процессы в биосфере, часто обусловленные антропогенными факторами и воздействиями.

Контроль состава и свойств динамических объектов должен быть непрерывным промышленным: автоматическим или автоматизированным.

Основные задачи технолого-аналитического контроля (ТАК) и эколого-аналитического контроля (ЭАК) динамических объектов: контроль источников загрязнения; контроль воздушной среды; индивидуальный химический дозиметрический контроль; токсикологический контроль; биоаналитический контроль.

Общий алгоритм ТАК и ЭАК динамических объектов: пробоотбор, анализ отобранных проб, обработка результатов анализов, метрологическое обеспечение измерений.

Пробоотбор – наиболее трудоемкая и наименее точная операция газоаналитического контроля. Более 90% суммарной погрешности измерений связаны с пробоотбором. По времени отбора проб способы пробоотбора разделяют на: разовый мгновенный пробоотбор – РМП, разовый сорбционный пробоотбор – РСП, непрерывный пробоотбор – НП, непрерывный сорбционный пробоотбор – НСП. В промышленном газоаналитическом контроле непрерывный сорбционный пробоотбор (НСП) обеспечивает отбор наиболее представительных проб и требуемую чувствительность определения анализируемых веществ. НСП – это процесс непрерывного концентрирования примесей определяемого вещества (АВ) из контролируемой газовой смеси на селективном преимущественно твердом сорбенте. НСП, осуществляемый за счет диффузии молекул АВ из контролируемой среды в слой сорбента под действием градиента его концентрации в среде и сорбенте, назван пассивным сорбционным пробоотбором (ПСП). НСП, осуществляемый при адсорбции АВ из постоянного контролируемого газового потока, проходящего через слой сорбента, назван активным сорбционным пробоотбором (АСП).

Пробоотбор должен обеспечивать: достоверное определение случайно появившихся примесей анализируемых веществ в контролируемом объекте; представительность отобранных проб за цикл контроля, который должен быть выбран с учетом особенностей функционирования объекта.

Пробоотбор примесей газов с концентрацией менее 0,01 % об. должен производиться динамическими методами.

Для каждого объекта контроля должны быть выбраны значимые критерии пробоотбора, учитывающие его динамические характеристики;

Пробоотборные устройства для НСП должны быть техническими средствами измерений с нормируемыми техническими и метрологическими характеристиками.

В промышленном ТАК и ЭАК отобранная проба представительна, если она характеризует содержание анализируемых примесей не только за время отбора пробы, но и за цикл пробоотбора (время между двумя последовательно отобранными пробами).

РМП – наименее представительный в ЭАК. При его использовании требуются высокочувствительные методы анализа и приборы.

РСП непредставительный в ЭАК в ряде случаев применения и более трудоемкий, чем РМП, но обеспечивающий определение существенно меньших концентраций анализируемых веществ.

НП представлен в ЭАК. Он обеспечивает получение достоверных результатов анализов и малое транспортное запаздывание их.

НСП представительный во всех случаях применения в ЭАК. Непрерывный сорбционный отбор проб исключает неконтролируемое изменение концентрации анализируемых веществ в контролируемом объекте и делает контроль фактически непрерывным. НСП на твердых селективных сорбентах позволил осуществить наиболее информативный непрерывный хроматографический анализ ЗВ в воздухе и применить системный подход к контролю ЗВ в окружающей среде.

Динамические характеристики объектов ТАК и ЭАК определяются: спецификой технологических процессов; условиями функционирования оборудования; физико-химическими свойствами и токсикологическими характеристиками анализируемых веществ; стабильностью производственной среды и уровнем её загрязнения; кратностью воздухообмена в контролируемых зонах; временем пребывания в них обслуживающего персонала; адсорбцией ЗВ на элементах схем пробоотбора и пробоподготовки; другими факторами и критериями которые характеризуют динамические свойства отдельных объектов ТАК и ЭАК и могут быть значимыми при выборе их в конкретных случаях.

Критерии пробоотбора при контроле воздуха рабочей зоны.

1. Кратность воздухообмена в контролируемой зоне $тц \leq 0,5тв.$
2. Количество анализируемого вещества в пробе $qпо = Kп \cdot Vп \cdot тп \cdot Cпо \geq qмин.$
3. Время цикла анализа токсичных веществ кумулятивного действия III и IV классов опасности $тц \gg тв.$
4. Требования к времени пробоотбора ($тп$) и времени проскока ($тпр$) для НСП и РСП $тп < тпр$
5. Комплекс параметров ПСТ и режимов сорбции и десорбции: $L, Lo, S, Vп, тп, Тдес, тдес.$

Для обеспечения надежного непрерывного определения примесей токсичных фторорорганических соединений и фтористого водорода в воздухе рабочих зон на Кирово-Чепецком химическом заводе была создана хроматографическая система типа «искусственный нос» (электронный нос), основанная, как и системы обоняния человека и животных, на непрерывной сорбции микроколичеств анализируемых токсичных веществ из контролируемого потока воздуха, разделении (идентификации) сконцентрированных примесей и детектировании (индикации) их, когда концентрация этих веществ превышает порог чувствительности системы. Разработанные методы анализа были названы непрерывными хроматографическими методами – НХМ.

Под непрерывными хроматографическими методами контроля загрязняющих веществ в воздухе и технологических газах мы понимаем методы, основанные на непрерывном сорбционном пробоотборе и периодическом хроматографическом определении средних значений концентраций анализируемых веществ, сорбированных за цикл контроля, при метрологическом обеспечении хроматографов в комплекте с устройствами пробоотбора и пробоподготовки динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим. НХМ – это новое направление автоматического и автоматизированного газоаналитического контроля. Оно возникло благодаря созданию специализированных аналитических комплексов, включающих в себя средства непрерывного сорбционного пробоотбора (НСП), автоматического хроматографического анализа отобранных проб и метрологического обеспечения измерений динамическими методами.

Достоинства НХМ и хроматографов, в которых они реализуются: представительный вакуумный НСП; концентрирование анализируемых примесей на твердых селективных сорбентах при температуре окружающей среды; импульсная термическая десорбция сконцентрированных примесей в поток газа-носителя (например, контролируемого воздуха); газо-жидкостный, газоадсорбционный или ионообменный метод хроматографического разделения десорбированных примесей на насадочных колонках в изотермическом режиме; детектирование с помощью универсальных или селективных детекторов – ДТП, ПИД, ФИД, ТЭД, ТКД; достоверное определение средних за цикл анализа значений концентраций

анализируемых загрязняющих веществ; нижний предел обнаружения примесей каждого из анализируемых веществ не более 0,5 ПДК; предел основной допускаемой погрешности измерения не более $\pm 25\%$; автоматическая сигнализация операций анализа; высокая эксплуатационная надежность хроматографов в комплекте с устройствами пробоотбора и коррозионная стойкость их элементов; автоматическая сигнализация недопустимого повышения загрязнения контролируемого газового потока; автоматизация обработки результатов анализов; возможность взрывозащищенного исполнения элементов приборов, работающих во взрывоопасных условиях.

Способы анализа, реализованные в приборах, основанных на НХМ, корректны, потому что их метрологическое обеспечение – проверка работы и градуировка – производится динамическими методами в условиях, соответствующих рабочим. Для этого разработаны и применены стандартные образцы микропотоков газов и паров и способы непрерывного динамического приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) путем смешивания газовых потоков, диффузионного дозирования и экспоненциально-сорбционного разбавления анализируемых веществ. Наибольшее применение получили диффузионные дозаторы – фторопластовые стабильные источники микропотоков газов и паров СИМГП «Микрогаз» и фторопластовые динамические установки «МИКРОГАЗ-Ф» для непрерывного приготовления ПГС. Они сертифицированы Госстандартом РФ и включены в Госреестр средств измерений. На основе СИМГП «Микрогаз» разработаны рабочие меры (меры сравнения) для повседневного контроля работы газоаналитических приборов. Промышленные непрерывные хроматографические методы могут получить широкое применение в анализе технологических газовых потоков и сред, в эколого-аналитическом контроле загрязняющих веществ (ЗВ) в воздухе рабочих, производственных, санитарно-защитных и жилых зон, в индивидуальном химическом дозиметрическом контроле, в токсикологическом контроле продуктов и товаров производственного и бытового назначения, при определении технических и метрологических характеристик исследований биоиндикаторов и биоанализаторов.

..

Заключение.

Непрерывный хроматографический ТАК и ЭАК – основа безопасности жизнедеятельности людей. Он информативнее, достовернее и дешевле периодического лабораторного хроматографического анализа с отбором непредставительных случайных разовых проб.

Только непрерывный хроматографический контроль динамических объектов может обеспечить химическую, биологическую, радиационную, электрическую, пожарную безопасность людей на производстве и в быту.

Для широкого практического внедрения этих методов и средств контроля необходимы новые нормативные документы, регламентирующие их применение.

Литература. Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 224с.: ил.

